

10/c7c009

JP6-203848-A

THOMSON



MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A)
(11)【公開番号】 特開平 6 - 2 0 3 8 4 8	(11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent (1994-203848) Heisei 6-203848
(43)【公開日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 7 月 2 2 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] (1994.7.22)
(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の製造方法	(54)[TITLE of the Invention] The manufacturing method of a solid polymer fuel cell
(51)【国際特許分類第 5 版】 H01M 8/02 8821-4K 4/86 M 4/88 K 8/10 8821-4K	(51)[IPC Int. Cl. 5] E H01M 8/02 E 8821-4K 4/86 M 4/88 K 8/10 8821-4K
【審査請求】 未請求	[REQUEST FOR EXAMINATION] No
【請求項の数】 3	[NUMBER OF CLAIMS] 3
【全頁数】 4	[NUMBER OF PAGES] 4



(21)【出願番号】

特願平4-358058

(21)[APPLICATION NUMBER]

Japanese Patent Application (1992-358058)

Heisei 4-358058

(22)【出願日】

平成4年(1992)12月2

5日

(22)[DATE OF FILING]

(1992.12.25)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

000220262

[ID CODE]

000220262

【氏名又は名称】

東京瓦斯株式会社

[NAME OR APPELLATION]

K.K., Tokyo Gas

【住所又は居所】

東京都港区海岸1丁目5番20

号

[ADDRESS or DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

関 務

[NAME OR APPELLATION]

Seki Tsutomu

【住所又は居所】

千葉県船橋市飯山満町3丁目1

922番地59

[ADDRESS or DOMICILE]

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

片桐 光治

[NAME OR APPELLATION]

Katagiri Mitsuharu

(57) 【要約】**(57)[ABSTRACT of the Disclosure]****【目的】**

本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

[PURPOSE]

This invention aims at providing the solid polymer fuel cell which has the battery property excellent in the manufacturing process simplified remarkably, without using the polytetra chloroethylene in a prior art.

【構成】

本発明方法は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを撥水化処理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴としている。

[CONSTITUTION]

A method of this invention mixes the catalyst which carries platinum to carbon black, and the solvent solution of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte and the solvent for dilution, and forms a slurry.

This slurry is membranously applied on the water-repellent-ization-treated electrode base material, the solvent which it contains in this slurry is evaporated * removed, and an electrode sheet is formed.

The ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed between these two electrode sheets, and the joining * unification of this electrode sheet and this ion-exchange-resin film is done.

It is characterized by the above-mentioned.

【特許請求の範囲】**[CLAIMS]**

【請求項 1】

白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを撥水化处理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 2】

該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当り5～50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、100～400重量部の範囲にあり、該スラリーの固形分濃度が2.5～25重量%の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項 3】

施工されるスラリー量が、白金量としてそれぞれ0.01～4

[CLAIM 1]

A manufacturing method of the solid polymer fuel cell, in which the solvent solution and the solvent for dilution of an ion exchange resin as a catalyst and a solid polymer electrolyte which carry platinum to carbon black are mixed, and a slurry is formed.

This slurry is membranously applied on the water-repellent-ization-treated electrode base material, the solvent which it contains in this slurry is evaporated * removed, and an electrode sheet is formed.

Between these two electrode sheets, the ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined * unified.

[CLAIM 2]

The amount of the solvent solution of this ion exchange resin is in the range of 5 to 50 weight-parts per 100 weight-parts of this catalyst as an ion exchange resin.

The amount of this dilution solvent is in the range of 100 to 400 weight-parts per 100 weight-parts of solvent solutions of this ion exchange resin.

It is in the range of 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of this slurry.

The method of Claim 1.

[CLAIM 3]

The slurry amount applied is the method of Claim 1 in the range of 0.01 to 4 mg/cm² as a

m g / c m² の範囲にある請求
項 1 記載の方法。 platinum amount, respectively.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】

[INDUSTRIAL APPLICATION]

本発明は、固体高分子型燃料電池の製造方法に関する。

This invention relates to the manufacturing method of a solid polymer fuel cell.

【0002】

[0002]

【従来の技術およびその課題】

[PRIOR ART and PROBLEM]

従来、固体高分子型燃料電池の製造方法として、予め調整した電極触媒粒子とポリ四弗化エチレンとを混合して電極シートを成形し、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が知られている（例えば、米国特許第3134697号、同第3297484号、同第3432355号）。しかしながら、上記方法は、電極シートの結着温度が高く、イオン交換樹脂膜との熱圧着を同時に行なうことができず、電池性能も満足すべき状態にならない。

Conventionally, the method of mixing the electrode catalyst particle and polytetrafluoroethylene which were adjusted beforehand as a manufacturing method of a solid polymer fuel cell, forming an electrode sheet, and carrying out the thermocompression bonding of this to an ion-exchange-resin film is learned (for example, US Patent 3134697, 3297484, and 3432355).

However, the above-mentioned method has the high conclusion temperature of an electrode sheet, and cannot perform simultaneously a thermocompression bonding with an ion-exchange-resin film, but will be in the state where a battery property should also be satisfied.

【0003】

[0003]

また、固体高分子型燃料電池の製造方法として、イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学的還元により析出させる方法が知られている（例えば、特公昭58-47471号公報）。しかしながら上記方法は、触媒がイオン交換樹脂中にできるだけ微粒子として存在し、換言すれば高分散して存在しかつ微粒子同士が電氣的接触を保つことが困難であるという欠点がある。

【0004】

電気化学、53, No. 10 (1985), 812～817頁には、酸素極の電極触媒粉末として、10%の白金を担持したカーボン粉末を用い、該電極触媒粉末に、NAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュポン社製、商品名）溶液、すなわち濃度5%のNAFION-117の脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液を種々の混合比で混合し、さらに60%のPTFEを水懸濁液状に加え、得られる混合物を混練した後、圧延してシート状とし、真空乾燥して得られる酸素極シートをNAFION膜（デュポン社製、固体高分子電解質膜、商品名）に100℃、210 kg/cm²でホットプレスする酸素極の接合方法が開

Moreover, the method of making it precipitate a catalyst particle according to a chemical reduction near the surface in an ion-exchange-resin film is learned as a manufacturing method of a solid polymer fuel cell (for example, Japanese Patent Publication No. 58-47471).

However, as for the above-mentioned method, a catalyst exists as a microparticle as much as possible in an ion exchange resin, there is a fault that it is difficult to carry out high dispersion in other words, and to exist and for microparticles to maintain an electric contact.

[0004]

In Electrochemical, 53, No. 10(1985), and 812 - 817 pages

As electrode catalyst powder of an oxygen pole, NAFION-117 (a perfluoro carbon sulfonic acid type resin, Du-Pont company, brand name) solution, i.e., the mixed-solvent solution of the aliphatic alcohol of NAFION-117 of 5 % of concentration and water, is mixed by the various mix ratio to this electrode catalyst powder using the carbon powder which carried 10% of platinum, after further adding 60% of PTFE by the shape of a water suspension and mulling the mixture obtained, it rolls and considers as the shape of a sheet, the joining method of the oxygen pole which hot-presses the oxygen pole sheet obtained by vacuum-drying by 100 degrees-Celsius and 210 kg/cm² on a NAFION film (Du-Pont company, a solid-polymer-electrolyte film, brand name) is disclosed, according to this method, if three-dimensional-ization of an electrode

示されており、該方法によれば固体電解質としての N A F I O N 膜に一体に接合された酸素極にイオン交換樹脂を混入することによって電極反応サイトの三次元化を図ると分極特性が著しく向上することが報告されている。しかしながら、上記方法は、P T F E を使用しているため電池性能が十分でなく、混練・圧延工程を用いるため電極シートの製造工程が複雑である。

【0005】

特開平4-162365号公報には、30重量%の白金を担持したカーボンブラックを、ナフイオン (N A F I O N) のブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフイオンを付与した触媒微粒子を作成すると共に、別途用意した無触媒カーボンブラックを、ナフイオンのブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフイオンを付与した無触媒微粒子を作成し、次いでこの2種類の微粒子の混合物をポリテトラクロエチレン (P T F E) ディスパーションと混合し、次いで濾過乾燥し、得られた混合物微粉体を、燃料電池電極基材として通常用いられており、20重量% P T F E で撥水化处理したカーボンペーパー上に、白金重量が 0.5 mg/cm^2 となる

process site is attained by mixing an ion exchange resin in the oxygen pole integrally joined to the NAFION film as a solid electrolyte, it is reported that a polarization property improves remarkably.

However, since PTFE is being used for the above-mentioned method, its battery property is not enough, in order to use a kneading * rolling process, the manufacturing process of an electrode sheet is complicated.

[0005]

In Unexamined-Japanese-Patent No. 4-162365, the carbon black which carried 30weight% of platinum is immersed in the butanol solution of a nafion (NAFION), subsequently, while making the catalyst microparticle which vacuum-dried and provided the nafion on the surface, the noncatalytically carbon black prepared separately is immersed in the butanol solution of a nafion, subsequently, it vacuum-dries and the noncatalytically microparticle which provided the nafion on the surface is made, subsequently, the mixture of two kinds of this microparticle is mixed with a polytetra chloroethylene (PTFE) dispersion, subsequently, filtration drying is carried out, the obtained mixture fine powder, as a fuel-cell electrode base material, on the carbon paper which it is usually used and was water-repellent-ization-treated by PTFE 20weight%, so as that a platinum weight may become 0.5 mg/cm^2 , it disperses, subsequently, it presses for 5 seconds under the

ように散布し、次いで130℃で40 kg/cm²の加圧下で5秒間プレスして電極を成形し、該電極2枚の間にイオン交換樹脂膜ナフイオン117をはさみ、160℃、40 kg/cm²の加圧下で5秒間プレスして一体化することよりなる燃料電池用電極の作製法が開示されており、該方法によれば少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得られ、小型高出力密度の燃料電池の作成が可能となることが記載されている。しかしながら、上記方法は、製造工程が極めて複雑である欠点があり、しかもPTFEが結着する温度360℃以上での熱処理を行っていないため電極の成形性に問題がある。

【0006】

本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的としている。

【0007】

【問題を解決するための手段】
本発明は、白金をカーボンブラ

pressurization of 40-kg/cm² by 130 degrees-Celsius, and an electrode is formed, the ion-exchange-resin film nafion 117 is inserted between these two electrodes, and it is made of pressing for 5 seconds and unifying under the pressurization of 160 degrees-Celsius and 40-kg/cm².

The method of producing the above-mentioned electrode for fuel cells is disclosed, according to this method, a highly efficient electrode and a low-cost electrode are easily obtained by a small amount of catalyst, creation of the fuel cell of a small high output density can be performed. Above etc. are indicated.

However, the above-mentioned method has a fault with a very complicated manufacturing process.

And since the heat processing more than temperature 360 degrees-Celsius which PTFE concludes is omitted, a problem is in the moldability of an electrode.

[0006]

This invention aims at providing the solid-polymer-electrolyte type fuel cell which has the battery property excellent in the manufacturing process simplified remarkably, without using the polytetra chloroethylene in a prior art.

[0007]

【MEANS to solve the Problem】

This invention mixes the catalyst which carries

ックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを撥水化处理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0008】

本発明において、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒の白金担持量は、通常5～40重量%、好ましくは25～40重量%の範囲にある。

【0009】

本発明における固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂の例として、例えばNAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュポン社製、商品名）があげられる。該イオン交換樹脂の溶媒溶液としては、NAFION-117のアルコール溶液、脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液などがあげられ、その濃度は、通常

platinum to carbon black, and the solvent solution of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte and the solvent for dilution, and forms a slurry.

This slurry is membranously applied on the water-repellent-ization-treated electrode base material, the solvent which it contains in this slurry is evaporated * removed, and an electrode sheet is formed.

Between these two electrode sheets, the ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined * unified.

The solid polymer fuel cell characterized by the above-mentioned is provided.

[0008]

In this invention, the platinum burden of the catalyst which carries platinum to carbon black is usually 5 to 40 weight%, preferably it is in 25 to 40weight% of a range.

[0009]

As an example of the ion exchange resin as a solid-polymer-electrolyte film in this invention, it mentions NAFION-117 (a perfluoro carbon sulfonic acid type resin, Du-Pont company, brand name).

As a solvent solution of this ion exchange resin, it mentions the alcohol solution of NAFION-117, the mixed-solvent solution of an aliphatic alcohol and water, etc., the concentration is usually 0.1 to 5 weight%, preferably it is in 1 to 5weight% of a range.

0. 1～5重量%、好ましくは
1～5重量%の範囲にある。

【0010】

本発明において使用される稀釈用溶媒は、スラリーの均一化のために用いられるものであって、その例として、脂肪族アルコールと水との混合溶媒、好ましくはi-プロパノールあるいはn-ブタノールと水との混合溶媒などをあげることができる。

【0011】

本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合方法としては、混合順序に特に制限はなく、同時に混合してもよく、例えば超音波ホモジナイザーなどを用いて均一に混合するのが好ましく、この混合によりスラリーが形成される。

【0012】

本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合割合としては、該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当り5～50重量部、好ましくは10～50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当

[0010]

The solvent for dilution used in this invention is used for homogenization of a slurry, comprised such that as the example, the mixed solvent, an aliphatic alcohol and water, the mixed solvent which it is preferably with i-propanol or n-butanol, and water can be mentioned.

[0011]

In this invention, as the mixed method of a platinum supported catalyst, the solvent solution of an ion exchange resin, and the solvent for dilution, there is in particular no limit in mixed order, it may mix simultaneously, for example, mixing uniformly using an ultrasonic homogenizer etc. is desirable, and a slurry is formed by this mixing.

[0012]

In this invention, as a mixing rate of a platinum supported catalyst, the solvent solution of an ion exchange resin, and the solvent for dilution, the amount of the solvent solution of this ion exchange resin, it is 5 to 50 weight-parts per 100 weight-parts of this catalyst as an ion exchange resin, preferably it is in the range of 10 to 50 weight-parts.

The amount of this dilution solvent is in the range of 100 to 400 weight-parts per 100

り、100～400重量部、好ましくは200～400重量部の範囲にある。イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として触媒100重量部当たり5重量部未満であつては樹脂が触媒粒子に充分に行きわたらず成膜性の点で好ましくなく、50重量部を超えると触媒粒子のないイオン交換膜の部分が生じ好ましくない。稀釈用溶媒の量が、該イオン交換膜の溶媒溶液100重量部当たり100重量部未満では均一なスラリーを得ることが困難で好ましくなく、400重量部を超えると後述する溶媒の蒸発・除去に多くの時間を必要とするため好ましくない。また、稀釈用溶媒の量は、形成されるスラリーの固形分濃度が2.5～25重量%、好ましくは5～25重量%の範囲となる量であり、該スラリーの固形分濃度が2.5重量%未満では後述する溶媒の蒸発・除去に多くの時間を必要とするため好ましくなく、5重量%を超えると均一なスラリーを得ることが困難で好ましくない。

【0013】

このようにして形成されたスラリーは、撥水化处理した電極基

weight-parts of solvent solutions of this ion exchange resin.

Preferably it is in the range of 200 to 400 weight-parts.

If the amount of the solvent solution of an ion exchange resin is less than 5 weight-parts per 100 weight-parts of catalysts as an ion exchange resin, a resin does not spread round a catalyst particle sufficiently and is not desirable in respect of the film-forming property, if it exceeds 50 weight-parts, the part of an ion-exchange membrane without a catalyst particle generates and is not desirable.

It is difficult to obtain a uniform slurry, if the amount of the solvent for dilution is less than 100 weight-parts per 100 weight-parts of solvent solutions of this ion-exchange membrane, and it is not desirable, it is not desirable in order to make much time necessary at evaporation * elimination of the solvent which will be later mentioned if it exceeds 400 weight-parts.

Moreover, the amount of the solvent for dilution is 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of the slurry formed, it is the amount which preferably serves as 5 to 25weight% of a range.

It is not desirable in order to make much time necessary at evaporation * elimination of the solvent later mentioned if solid-content concentration of this slurry is less than 2.5 weight%, if it exceeds 5 weight%, it is difficult to obtain a uniform slurry and it is not desirable.

[0013]

Thus, the formed slurry, on the water-repellent-ization-treated electrode base

材上に、白金量として $0.01 \sim 4 \text{ mg/cm}^2$ の範囲でそれぞれ膜状に施工される。該白金量が 0.01 mg/cm^2 未満では触媒の活性点が少なすぎて一定量以上の電流を流すことができないので好ましくなく、 4 mg/cm^2 を超えると反応層の厚みが大きくなり抵抗が大きくなる点で好ましくない。電極基材としては従来公知のもの、例えばカーボンペーパーを用いることができ、該カーボンペーパーとしては、気孔率 $50 \sim 90\%$ 、好ましくは $70 \sim 80\%$ のものを用いることができる。電極基材の撥水化処理は、例えばPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を用いる公知の方法で行なうことができる。該スラリーを電極基材上に施工する方法としては、従来公知の各種塗布方法、印刷法、ドクターブレード法などがあげられる。

【0014】

このようにして、電極基板上に施工されたスラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートが形成される。溶媒の蒸発・除去は、例えば 80°C で真空乾燥によって行なうことができる。

【0015】

material, it is membranously applied in the range of $0.01\text{--}4 \text{ mg/cm}^2$ as a platinum amount, respectively.

If this platinum amount is under 0.01 mg/cm^2 , the active site of a catalyst is too few, and since the electric current more than a constant rate cannot be passed, it is not desirable, if 4 mg/cm^2 is exceeded, it is not desirable at the point that the thickness of a reaction layer becomes bigger and a resistance becomes bigger.

As an electrode base material, a conventionally well-known thing, for example, a carbon paper, can be used, and it is 50 to 90% of porosities as this carbon paper, preferably 70 to 80% of thing can be used.

Water-repellent-ized treatment of an electrode base material can be performed by the well-known method of using PTFE (polytetrafluoroethylene).

As a method of applying this slurry on an electrode base material, it mentions conventionally well-known various coating methods, the printing method, a doctor blade method, etc.

[0014]

Thus, the solvent which it contains in the slurry applied on the electrode base plate is evaporated * removed, and an electrode sheet is formed.

Vacuum drying can perform evaporation * elimination of a solvent for example, by 80 degrees-Celsius.

[0015]

次いで、このようにして形成された電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして電極シートとイオン交換樹脂膜とを接合・一体化する。このホットプレスは、通常温度140～200℃、圧力25～200 kgf/cm² およびプレス時間3～180秒の加圧条件下に行なうことができる。

【0016】

このようにして形成されたイオン交換樹脂膜と電極シートとの接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得ることができる。

【0017】**【発明の効果】**

本発明によれば、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能、特に比較的低い温度でも大きな電流を得ることのできる利点を有する固体高分子型燃料電池が提供される。

【0018】

Subsequently, between two electrode sheets formed by doing in this way, the ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed, and an electrode sheet and an ion-exchange-resin film are joined * unified.

This hot press can be carried out to normal temperature 140-200 degrees-Celsius, pressure 25-200 kgf/cm², and the pressurization conditions for press time 3-180 seconds.

[0016]

Thus, a collector is stuck by the conventional method on both surfaces of the conjugant of the ion-exchange-resin film and electrode sheet which were formed.

A solid polymer fuel cell can be obtained by further preparing a hydrogen entrance and exit and an oxygen entrance and exit.

[0017]**[ADVANTAGE of the Invention]**

According to this invention, it provides the solid polymer fuel cell which has the battery property excellent in the manufacturing process simplified remarkably, and the advantage which can acquire a big electric current also at comparatively low temperature in particular, without using the polytetra chloroethylene in a prior art.

[0018]

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0019】

実施例 1

カーボンブラックに40重量%の白金を担持してなる触媒100g、5重量%ナフイオン117のアルコール溶液800gおよび水とアルコールとの重量比1:4の混合溶媒1600gよりなる混合物を超音波ホモジナイザーを用いて均一に混合して固形分濃度5.8重量%のスラリーを形成した。25重量%PTFE溶液を用いて常法により撥水化处理した、気孔率75%で厚さ0.4mmのカーボンペーパー上にスラリーを白金量が 4 mg/cm^2 となるように均一に塗布し、真空乾燥により溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成した。形成された電極シート2枚の間にNAFION-117膜を挟み、150℃、200kgf/cm²の加圧下60秒間プレスして電極シートとNAFION-117膜とを接合・一体化し、得られた電極シートとNAFION-117膜との接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃

[EXAMPLES]

In more detail, an Example demonstrates this invention below.

[0019]

Example 1

The mixture which becomes carbon black from 100g of catalysts which carry 40weight% of platinum, 800g of alcohol solutions of the 5-weight% nafion 117 and, 1600g of mixed solvents of a weight ratio 1:4 of water and alcohol was uniformly mixed using the ultrasonic homogenizer, and the slurry of 5.8 weight% of solid-content concentration was formed.

On the water-repellent-ization-treated carbon paper by the conventional method thickness 0.4 mm and 75 % of porosities

using the PTFE solution 25weight%, a slurry is uniformly applied, so as that a platinum amount may serve as, 4 mg/cm

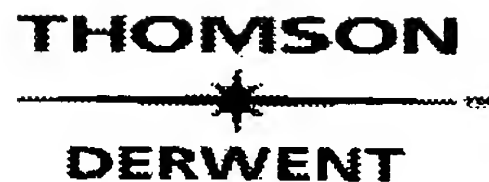
Vacuum drying evaporated * removed the solvent and the electrode sheet was formed.

Between two formed electrode sheets, NAFION-117 film is sandwiched, it presses for 60 seconds under the pressurization of 150 degrees-Celsius and 200 kgf/cm², and an electrode sheet and NAFION-117 film are joined * unified, a collector is stuck by the conventional method on both surfaces of the conjugant of the electrode sheet and NAFION-117 film which were obtained.

The solid polymer fuel cell was obtained by further preparing a hydrogen entrance and exit and an oxygen entrance and exit.

料電池を得た。得られた電池の
両極に各々水素及び酸素を常圧
で毎分0.2リットル導入し、
電池の温度を60℃に保ち、水
素ガスを加湿して運転を行なっ
たところ、0.4ボルトおよび
5アンペアの条件で数時間以上
にわたり発電を確認した。

Hydrogen and 0.2 liter/m of oxygen are
respectively introduced into the two poles of the
obtained battery by the normal pressure, the
temperature of a battery was maintained at 60
degrees-Celsius, and when it run by humidifying
hydrogen gas, the power generation was
checked through more than several hours on
conditions (0.4v and 5A).



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-203848

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	8821-4K	
	4/86	M		
	4/88	K		
	8/10	8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-358058

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 関 務

千葉県船橋市飯山満町3丁目1922番地59

(74)代理人 弁理士 片桐 光治

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

【構成】 本発明方法は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを脱水処理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを脱水処理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項2】 該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当り5〜50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、100〜400重量部の範囲にあり、該スラリーの固形分濃度が2.5〜25重量%の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項3】 施工されるスラリー量が、白金量としてそれぞれ0.01〜4mg/cm²の範囲にある請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子型燃料電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】従来、固体高分子型燃料電池の製造方法として、予め調整した電極触媒粒子とポリ四弗化エチレンとを混合して電極シートを成形し、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が知られている（例えば、米国特許第3134697号、同第3297484号、同第3432355号）。しかしながら、上記方法は、電極シートの結着温度が高く、イオン交換樹脂膜との熱圧着を同時に行なうことができず、電池性能も満足すべき状態にない。

【0003】また、固体高分子型燃料電池の製造方法として、イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学的還元により析出させる方法が知られている（例えば、特公昭58-47471号公報）。しかしながら上記方法は、触媒がイオン交換樹脂中にできるだけ微粒子として存在し、換言すれば高分散して存在しかつ微粒子同士が電氣的接触を保つことが困難であるという欠点がある。

【0004】電気化学、53、No. 10（1985）、812〜817頁には、酸素極の電極触媒粉末として、10%の白金を担持したカーボン粉末を用い、該電極触媒粉末に、NAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュボン社製、商品名）溶液、すなわち濃度5%のNAFION-117の脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液を種々の混合比で混合し、さらに60%のPTFEを水懸濁液状に加え、得ら

れる混合物を混練した後、圧延してシート状とし、真空乾燥して得られる酸素極シートをNAFION膜（デュボン社製、固体高分子電解質膜、商品名）に100℃、210kg/cm²でホットプレスする酸素極の接合方法が開示されており、該方法によれば固体電解質としてのNAFION膜に一体に接合された酸素極にイオン交換樹脂を混入することによって電極反応サイトの三次元化を図ると分極特性が著しく向上することが報告されている。しかしながら、上記方法は、PTFEを使用しているため電池性能が十分でなく、混練・圧延工程を用いるため電極シートの製造工程が複雑である。

【0005】特開平4-162365号公報には、30重量%の白金を担持したカーボンブラックを、ナフィオン（NAFION）のブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフィオンを付与した触媒微粒子を作成すると共に、別途用意した無触媒カーボンブラックを、ナフィオンのブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフィオンを付与した無触媒微粒子を作成し、次いでこの2種類の微粒子の混合物をポリテトラクロロエチレン（PTFE）ディスパージョンと混合し、次いで予乾燥し、得られた混合物微粉体を、燃料電池電極基材として通常用いられており、20重量%PTFEで脱水処理したカーボンペーパー上に、白金重量が0.5mg/cm²となるように散布し、次いで130℃で40kg/cm²の加圧下で5秒間プレスして電極を成形し、該電極2枚の間にイオン交換樹脂膜ナフィオン117をはさみ、160℃、40kg/cm²の加圧下で5秒間プレスして一体化することよりなる燃料電池用電極の作製方法が開示されており、該方法によれば少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得られ、小型高出力密度の燃料電池の作成が可能となることが記載されている。しかしながら、上記方法は、製造工程が極めて複雑である欠点があり、しかもPTFEが結着する温度360℃以上での熱処理を行なっていないため電極の成形性に問題がある。

【0006】本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的としている。

【0007】

【問題を解決するための手段】本発明は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを脱水処理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0008】本発明において、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒の白金担持量は、通常5~40重量%、好ましくは25~40重量%の範囲にある。

【0009】本発明における固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂の例として、例えばNAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュボン社製、商品名）があげられる。該イオン交換樹脂の溶媒溶液としては、NAFION-117のアルコール溶液、脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液などがあげられ、その濃度は、通常0.1~5重量%、好ましくは1~5重量%の範囲にある。

【0010】本発明において使用される稀釈用溶媒は、スラリーの均一化のために用いられるものであって、その例として、脂肪族アルコールと水との混合溶媒、好ましくはi-プロパノールあるいはn-ブタノールと水との混合溶媒などをあげることができる。

【0011】本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合方法としては、混合順序に特に制限はなく、同時に混合してもよく、例えば超音波ホモジナイザーなどを用いて均一に混合するのが好ましく、この混合によりスラリーが形成される。

【0012】本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合割合としては、該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当り5~50重量部、好ましくは10~50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、100~400重量部、好ましくは200~400重量部の範囲にある。イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として触媒100重量部当り5重量部未満であっては樹脂が触媒粒子に充分に行きわたらず成膜性の点で好ましくなく、50重量部を超えると触媒粒子のないイオン交換膜の部分が生じ好ましくない。稀釈用溶媒の量が、該イオン交換膜の溶媒溶液100重量部当り100重量部未満では均一なスラリーを得ることが困難で好ましくなく、400重量部を超えると後述する溶媒の蒸発・除去に多くの時間を必要とするため好ましくない。また、稀釈用溶媒の量は、形成されるスラリーの固形分濃度が2.5~25重量%、好ましくは5~25重量%の範囲となる量であり、該スラリーの固形分濃度が2.5重量%未満では後述する溶媒の蒸発・除去に多くの時間を必要とするため好ましくなく、5重量%を超えると均一なスラリーを得ることが困難で好ましくない。

【0013】このようにして形成されたスラリーは、脱水処理した電極基材上に、白金量として0.01~4 mg/cm²の範囲でそれぞれ膜状に施工される。該白金量が0.01 mg/cm²未満では触媒の活性点が少なすぎて一定量以上の電流を流すことができないので好ましくなく、4 mg/cm²を超えると反応層の厚みが

大きくなり抵抗が大きくなる点で好ましくない。電極基材としては従来公知のもの、例えばカーボンペーパーを用いることができ、該カーボンペーパーとしては、気孔率50~90%、好ましくは70~80%のものを用いることができる。電極基材の脱水処理は、例えばPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を用いる公知の方法で行なうことができる。該スラリーを電極基材上に施工する方法としては、従来公知の各種塗布方法、印刷法、ドクターブレード法などがあげられる。

【0014】このようにして、電極基材上に施工されたスラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートが形成される。溶媒の蒸発・除去は、例えば80℃で真空乾燥によって行なうことができる。

【0015】次いで、このようにして形成された電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして電極シートとイオン交換樹脂膜とを接合・一体化する。このホットプレスは、通常温度140~200℃、圧力25~200 kgf/cm² およびプレス時間3~180秒の加圧条件下に行なうことができる。

【0016】このようにして形成されたイオン交換樹脂膜と電極シートとの接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得ることができる。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能、特に比較的低い温度でも大きな電流を得ることのできる利点を有する固体高分子型燃料電池が提供される。

【0018】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0019】実施例1

カーボンブラックに40重量%の白金を担持してなる触媒100g、5重量%ナフィオン117のアルコール溶液800gおよび水とアルコールとの重量比1:4の混合溶媒1600gよりなる混合物を超音波ホモジナイザーを用いて均一に混合して固形分濃度5.8重量%のスラリーを形成した。25重量%PTFE溶液を用いて常法により脱水処理した、気孔率75%で厚さ0.4 mmのカーボンペーパー上にスラリーを白金量が4 mg/cm²となるように均一に塗布し、真空乾燥により溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成した。形成された電極シート2枚の間にNAFION-117膜を挟み、150℃、200 kgf/cm²の加圧下60秒間プレスして電極シートとNAFION-117膜とを接合・一体化し、得られた電極シートとNAFION-117膜との接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さ

5

らに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得た。得られた電池の両極に各々水素及び酸素を常圧で毎分0.2リットル導入し、電池

6

の温度を60℃に保ち、水素ガスを加湿して運転を行なったところ、0.4ボルトおよび5アンペアの条件で数時間以上にわたり発電を確認した。